

549,500

(12) 按照专利合作条约所公布的国际专利申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2004年9月23日(23.09.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/080594 A1

(51) 国际分类号: B01J 32/00, 35/04, B01D 53/94, F01N 3/28

(21) 国际申请号: PCT/CN2004/000201

(22) 国际申请日: 2004年3月15日(15.03.2004)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 03229458.1 2003年3月14日(14.03.2003) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 金家敏(JIN, Jiamin) [CN/CN];
中国上海市沪闵路6988号莲浦花苑40号601室,
Shanghai 201100 (CN).

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 上海华特机电
材料有限公司(SHANGHAI HUATE MECHANICAL
& ELECTRICAL MATERIALS CO., LTD.) 上海市
市场中路685弄77号, Shanghai 200434 [CN/CN]; 浙江省
天台县祥和实业有限公司(ZHEJIANG PROVINCE
TIANTAI XIANG HE INDUSTRIAL CO. LTD.)
[CN/CN]; 浙江省天台县天桐路, Zhejiang 317200
(CN).

(72) 发明人;及
(75) 发明人/申请人(仅对美国): 张德明(ZHANG, Deming)
[CN/CN]; 仲守亮(ZHONG, Shouliang) [CN/CN];
中国上海市邯郸路99号, Shanghai 200437 (CN).
赵志伟(ZHAO, Zhiwei) [CN/CN]; 吴明强(WU,
Mingqiang) [CN/CN]; 毛献忠(MAO, Xianzhong)
[CN/CN]; 中国上海市市场中路685弄77号, Shanghai
200434 (CN). 汤友钱(TANG, Youqian) [CN/CN];
汤啸(TANG, Xiao) [CN/CN]; 许绪傲(XU, Xuxi) [CN/
CN]; 浙江省天台县天桐路, Zhejiang 317200 (CN).

(74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI
ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市肇嘉
浜路446号伊泰利大厦10楼, Shanghai 200031 (CN).

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):
ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT,
LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

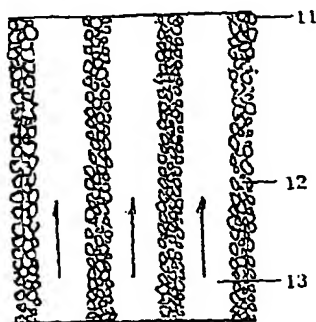
- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对下列指定国: 美国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对下列指定国: 美国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: POROUS METAL HONEYCOMB SUPPORT OF AN AUTOMOBILE EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(54) 发明名称: 机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体



(57) Abstract: This invention relates to a porous metal honeycomb support of an automobile exhaust gas cleaning catalyst. It is mainly a column support formed by calcining metal grains, with many fine pores between the metal grains that are linked to each other. And there are also many linked pores between the low and high bottora of the column support. Because the metal grains on the surface are rough, the catalyst coat is relatively finn and not easily to, be blown off by the vent gas after the said porous metal honeycomb support is coated with noble metal catalyst. In addition, because there are many fine i pores between the metal grains, the gas can contact with the catalyst effectively, and so the conversion efficiency can be improved greatly.

[见续页]

WO 2004/080594 A1

(57) 摘要

本发明公开了一种机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，主要是以金属颗粒经烧结而成柱形的载体，金属颗粒间存在许多微孔，并且相互贯通，在柱形载体的上下底面间又贯有众多通孔。上述多孔金属蜂窝载体，其表面涂上贵金属催化剂后，由于表面的金属颗粒凹凸不平，所以催化剂涂层比较牢固，不易被排放的气流吹落，加之金属颗粒间存在许多微孔，气体能很好地与催化剂接触，从而大大地提高了转化效率。

机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体

技术领域

本发明涉及一种机动车尾气净化催化剂载体，具体地说，本发明涉及一种机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体。

背景技术

机动车排放的尾气中的有害气体（CO，NO_x，HC）已成为大气的主要污染源，尤以大城市更甚。将有害气体经催化转化为无害气体是净化汽车尾气十分有效的方法之一。尾气净化催化剂属负载型催化剂，目前大多采用贵金属铂（Pt）、钯（Pd）、铑（Rh）等催化剂负载在载体上，如图 1 所示。

目前，生产中使用的催化剂载体有二种：一为陶瓷质；二为金属质。由于陶瓷质材料存在许多缺点，如热容大、加热慢、导热散热性能差、抗震性、抗热震都较差，更重要的是它含有酸性很强的 SiO₂，对贵金属催化剂具有严厉的毒化作用，使催化剂的活性降低，另外陶瓷导电性能差，难以发挥助催化剂的助催作用，所以陶瓷质载体势必将体积做大才能达到排放标准。金属质催化剂载体通常采用金属蜂窝载体，它是由耐热合金薄片卷曲成不同形状经硬焊制成。和陶瓷蜂窝载体相比，金属蜂窝载体具有明显的优点，如热容小，加热速度快，可以解决汽车冷启动时废气的污染，较好的转化效率，催化剂体积可以减小，抗热震也好，背压小，使用寿命长等。但是由于金属片表面光滑，导致涂层易于被排放的气流吹落；此外，金属蜂窝载体的管壁是致密的金属片，孔道之间相互不贯通，自然也不可能通气，所以比表面积和尾气与催化剂的接触均不够理想，从而导致转化效率的不理想。

发明目的

本发明的目的在于改进金属蜂窝载体涂层易于脱落及转化效率不理想的不足之处，从而设计出一种机动车尾气净化催化剂的多孔金属蜂窝载体。

发明概要

本发明是通过如下的技术方案来实现的：以金属颗粒，通常采用耐热铁合金颗粒，颗粒的直径为 5-80 μm ，最好为 30-50 μm ，经烧结而成柱形的载体，金属颗粒间存在许多微孔，并且相互贯通，载体的密度为 0.5-2.0g/cm³，柱形载体的上下底面间贯有众多通孔，通孔数量为 200 - 600 孔/英寸²，最好是 300-400 孔/英寸²。

本发明的这一多孔金属蜂窝载体，由于其由金属颗粒烧结而成，因而表面凹凸不平，相应的催化剂涂层也比较牢固，不容易被排放的气流吹落；加之金属颗粒间存在许多微孔，使气流的紊流程度较大，而且比表面积大，机动车排放的尾气能很好地与催化剂接触，从而大大地提高了转化效率。

附图说明

图 1 为负载型催化剂的模型，其中 1 为载体；2 为 Pt、Pd、Rh 等贵金属催化剂；3 为助催化剂或促进剂；

图 2 为本发明的多孔金属蜂窝载体的立体图；

图 3 为本发明的多孔金属蜂窝载体的剖面放大图；

图 4 为现有技术中的金属蜂窝载体的剖面放大图，其中 21 为耐热合金薄片，22 为通孔。

发明内容

如图 3 所示, 以金属颗粒 (11), 通常采用耐热铁合金颗粒, 颗粒的直径为 $5-80\mu\text{m}$, 最好为 $30-50\mu\text{m}$, 经烧结而成的柱形的载体, 金属颗粒间存在许多微孔 (12), 并且相互贯通, 载体的密度 $0.5-2.0\text{g/cm}^3$, 柱形载体的上下底面间贯有众多通孔 (13), 数量为 $200 - 600$ 孔/英寸², 最好是 $300-400$ 孔/英寸²。

上述多孔金属蜂窝载体, 在其表面涂上贵金属催化剂后, 由于其表面的金属颗粒凹凸不平, 所以催化剂涂层比较牢固, 不易被排放的气流吹落, 加之金属颗粒间存在许多微孔, 所以比表面积较大, 尾气与催化剂的接触比较好, 因而大大地提高了转化效率; 此外, 多孔金属蜂窝载体由于比热小, 导热性能好, 可以降低机动车冷启动时废气排放污染, 而且, 由于金属材料为耐热铁合金, 其电负性均比贵金属 Pt、Pd、Rh 等为小, 对贵金属催化剂不但无毒害作用, 而且具有助催化作用, 可以提高催化剂活性, 进而提高有害气体的转化率。可见, 多孔金属蜂窝载体由于催化活性提高, 转化率提高, 如达到同一排放标准, 催化剂体积可以缩小, 贵金属的耗量可以减少, 因而具有很高的经济效益; 而且, 金属材料延展性好, 不易脆裂, 具有更持久的机械强度。

综上所述, 多孔金属蜂窝载体比金属蜂窝载体具有更多的优点, 随着社会进步及对环保要求越来越高, 多孔金属蜂窝载体必将成为机动车尾气净化催化剂的主要载体。

权利要求书

1、一种机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于所述载体为金属颗粒烧结而成的柱体，颗粒间存在许多微孔，并且相互贯通，柱体的上下底面间贯通有众多通孔。

2、根据权利要求1所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的金属颗粒为耐热铁合金颗粒。

3、根据权利要求1所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的金属颗粒的直径为 5-80 μm 。

4、根据权利要求1所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的载体的密度为 0.5-2.0g/cm³。

5、根据权利要求1所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的柱体上通孔的数量为 200-600 孔/英寸²。

6、根据权利要求3所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的金属颗粒的直径为 30-50 μm 。

7、根据权利要求5所述的机动车尾气净化催化剂多孔金属蜂窝载体，其特征在于，所述的柱体上通孔的数量为 300-400 孔/英寸²。

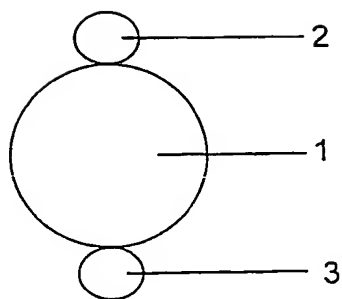


图1

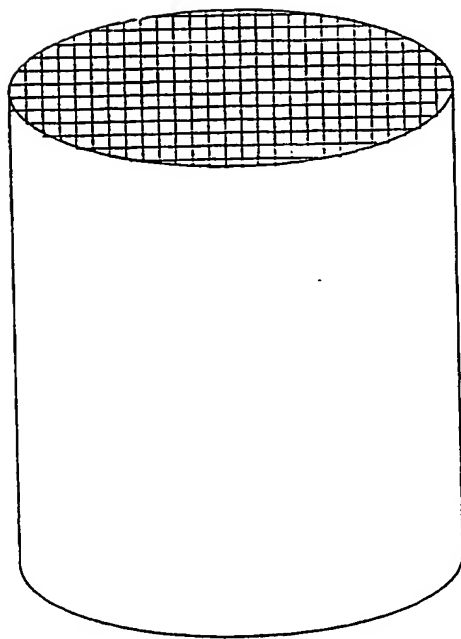


图2

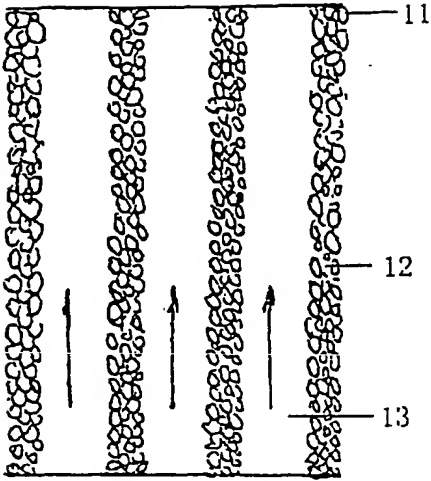


图3

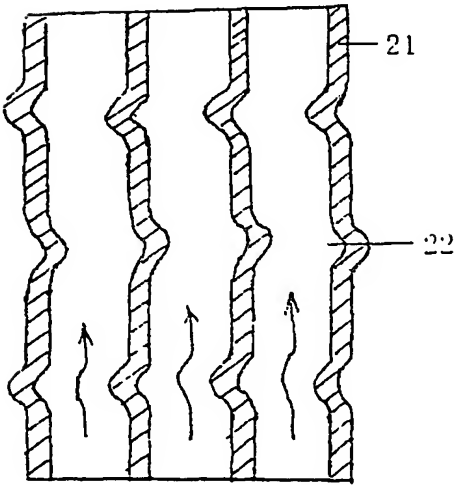


图4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/000201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J32/00, B01J35/04, B01D53/94, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT(cell/honey comb, metal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN, A, 1395508(NSMO ETAL) 05. Feb 2003 (05. 03. 2003) whole document	1-7
A	CN, A, 1307174(Huang Zhaoren) 08. Aug. (08. 08. 2001) whole document	1-7
A	CN, A, 1222636(HOND ETAL) 14, July, 1999 (14. 07. 1999) whole document	1-7
A	CN, A, 1289891(NIYA ETAL) 04, Apr, 2001 (04. 04. 2001) whole document	1-7
A	JP, A, 6205989(USUI ETAL)26, July, 1994 (26. 07. 1994) whole document	1-7
A	JP, A, 2001079423(NSMO ETAL)27, Mar, 2001 (27. 03. 2001) whole document	1-7
A	US, A, 4857413(USUI ETAL)15, Aug, 1989 (15.08. 1989) whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

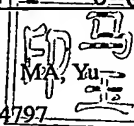
Date of the actual completion of the international search
10. June 2004(10. 06. 2004)

Date of mailing of the international search report
24 · JUN 2004 (24 · 06 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. (86-10)62084797



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/000201

CN1395508A	05.02.2003	WO0240156A2	23.05.2002
		JP2002143693A	21.05.2002
		US2003012973A1	16.01.2003
		KR2002080372A	23.10.2002
CN1307174A	08.08.2001	-----	
CN1222636A	14.07.1999	US2002037242A1	28.03.2002
		DE19857027A1	15.07.1999
		JP11197517A	27.07.1999
		TW365629A	01.08.1999
		IT1303585B	14.11.2000
CN1289891A	04.04.2001	DE69332317E	24.10.2002
		WO9324230A1	09.12.1993
		JP5329377A	14.12.1993
		JP6000390A	11.01.1994
		JP6000391A	11.01.1994
		TW225491A	21.06.1994
		EP0609449A1	10.08.1994
		EP0609449A4	21.12.1994
		US5557847A	24.09.1996
		CN1090623 A	10.08.1994
		JP2813932B2	22.10.1998
		EP0897749 A2	24.02.1999
		EP0609449 B1	10.03.1999
		DE69323862E	15.04.1999
		KR9702160 B1	24.02.1997
		KR9702161B1	24.02.1997
		JP2985108B2	29.11.1999
		JP2985109B2	29.11.1999
		EP0897749 B1	18.09.2002
JP6205989A	26.07.1994	-----	
JP2001079423A	27.03.2001	US6444610B1	03.09.2002
		EP1068892 A2	17.01.2001
US4857413A	15.08.1989	DE3843349 A	06.07.1989
		GB2213075 A	09.08.1989
		GB2213075 B	17.07.1991

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000201

A. 主题的分类

IPC 7 B01J32/00, B01J35/04, B01D53/94, F01N3/28

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC 7 B01J B01D F01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, PAJ, EPODOC(cell/honeycomb, metal), CNPAT, (蜂窝, 金属)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN, A, 1395508(日产自动车株式会社) 2003 年 2 月 5 日 (05. 03. 2003) 说明书全文	1-7
A	CN, A, 1307174(黄钊仁) 2001 年 8 月 8 日 (08. 08. 2001) 说明书全文	1-7
A	CN, A, 1222636(本田技研工业株式会社) 1999 年 7 月 14 日 (14. 07. 1999) 说明书全文	1-7
A	CN, A, 1289891(日本冶金工业株式会社) 2001 年 4 月 4 日 (04. 04. 2001) 说明书全文	1-7
A	JP, A, 6205989(三菱电机株式会社) 1994 年 7 月 26 日 (26. 07. 1994) 说明书全文	1-7
A	JP, A, 2001079423(日产自动车株式会社) 2001 年 3 月 27 日 (27. 03. 2001) 说明书全文	1-7
A	US, A, 4857413(三菱电机株式会社) 1989 年 8 月 15 日 (15.08. 1989) 说明书全文	1-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

10.6 月 2004(10.06.2004)

国际检索报告邮寄日期

24 · 6 月 2004 (24 · 06 · 2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员



电话号码: (86-10)62084797

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000201

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1395508A	05.02.2003	WO0240156A2	23.05.2002
		JP2002143693A	21.05.2002
		US2003012973A1	16.01.2003
		KR2002080372A	23.10.2002
CN1307174A	08.08.2001	-----	
CN1222636A	14.07.1999	US2002037242A1	28.03.2002
		DE19857027A1	15.07.1999
		JP11197517A	27.07.1999
		TW365629A	01.08.1999
CN1289891A	04.04.2001	IT1303585B	14.11.2000
		DE69332317E	24.10.2002
		WO9324230A1	09.12.1993
		JP5329377A	14.12.1993
		JP6000390A	11.01.1994
		JP6000391A	11.01.1994
		TW225491A	21.06.1994
		EP0609449A1	10.08.1994
		EP0609449A4	21.12.1994
		US5557847A	24.09.1996
		CN1090623 A	10.08.1994
		JP2813932B2	22.10.1998
		EP0897749 A2	24.02.1999
		EP0609449 B1	10.03.1999
		DE69323862E	15.04.1999
		KR9702160 B1	24.02.1997
		KR9702161B1	24.02.1997
		JP2985108B2	29.11.1999
		JP2985109B2	29.11.1999
		EP0897749 B1	18.09.2002
JP6205989A	26.07.1994	-----	
JP2001079423A	27.03.2001	US6444610B1	03.09.2002
		EP1068892 A2	17.01.2001
US4857413A	15.08.1989	DE3843349 A	06.07.1989
		GB2213075 A	09.08.1989
		GB2213075 B	17.07.1991